

## ИССЛЕДОВАНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ ПРОТОЭНСТАТИТА В СТЕАТИТОВЫХ МАТЕРИАЛАХ

П. Г. УСОВ, В. И. ВЕРЕЩАГИН

(Представлена научным семинаром кафедры технологии силикатов)

Для стеатитовых материалов характерно такое нежелательное явление, как старение [1]. К одной из причин старения относят нестабильность кристаллической фазы стеатитовой керамики [2]. Кристаллическая фаза получаемых в настоящее время стеатитовых материалов представлена протоэнстатитом, который является равновесной высокотемпературной модификацией метасиликата магния [3]. Низкотемпературной модификацией  $\text{MgSiO}_3$  выступает клиноэнстатит. Определенно, стабилизации протоэнстатита в черепке стеатитовой керамики способствует стеклофаза, которой около 30%, но представляет интерес, с точки зрения теории и практики, насколько устойчиво метастабильное состояние протоэнстатита в керамике и какие факторы влияют на его стабильность. В работе изложен метод определения нестабильности протоэнстатита в стеатитовом материале на базе рентгеноструктурного анализа. Применение рентгеновского анализа в распознавании модификации  $\text{MgSiO}_3$  имеет большие преимущества в сравнении с петрографическим, который прежде для этого использовался, а именно:

- 1) не является помехой тонкая структура материала и тесное срастание кристаллов  $\text{MgSiO}_3$  со стеклом;
- 2) не обязательно растирать образец (что иногда очень важно);
- 3) выше объективность результатов анализа.

Долгое время существование протоэнстатита как самостоятельной фазы метасиликата магния отрицалось. Это было доказано с помощью рентгеноструктурного анализа, после чего были определены оптические константы протоэнстатита. В нашей работе петрографический анализ использован для определения микроструктуры исследуемых материалов.

Рентгеновские константы чистых модификаций приведены в табл. 1 (дифрактометр УРС 50-И, антикатод — Cu).

По данным рентгеновского анализа исследуемых образцов керамики характеризовалась степень несовершенства (дефектность) структуры протоэнстатита. Для этого мы пользовались полушириной рентгеновской дифракции протоэнстатитовых линий  $d = 2,70$ ;  $d = 1,96$ ;  $d = 1,49$  и  $d = 1,31 \text{ \AA}$ , практически не взаимодействующих с максимумами дифракционных отражений клиноэнстатита. Такой метод был применен В. А. Броном [4] при исследовании структуры периклаза. Полуширину рентгеновской интерференции подсчитывали как частное от деления площади пика на его высоту. Количественная оценка образу-



Рентгеновские константы чистых модификаций  $\text{MgSiO}_3$   
(антикатод — Cu)

Протоэнстатит		Клиноэнстатит		Протоэнстатит		Клиноэнстатит	
$d(\text{\AA})$	$I/I_1$	$d(\text{\AA})$	$I/I_1$	$d(\text{\AA})$	$I/I_1$	$d(\text{\AA})$	$I/I_1$
4,05	1,0	—	—	1,80	0,5	1,78	2,0
3,49	2,3	3,50	1,5	—	—	1,74	1,5
—	—	3,26	3,5	1,71	2,0	—	—
3,21	4,0	—	—	—	—	1,68	0,5
3,17	10,0	3,17	7,0	1,65	1,5	—	—
—	—	2,96	5,0	1,64	2,0	1,64	0,5
2,91	4,0	—	—	1,61	1,5	1,60	4,0
—	—	2,86	10,0	1,58	0,5	—	—
2,71	2,5	—	—	1,56	0,5	—	—
2,55	3,5	2,52	2,5	1,51	0,5	1,52	3,0
2,46	2,0	2,45	2,5	1,49	4,0	1,47	1,0
2,30	2,0	2,33	1,0	1,46	3,0	1,45	4,6
—	—	2,28	0,5	1,40	1,0	—	—
2,23	1,0	2,20	1,0	1,37	0,7	1,36	3,5
2,19	1,0	—	—	1,35	1,0	1,34	0,9
2,10	0,5	2,10	5	—	—	1,32	1,0
2,05	0,5	2,00	1,0	1,31	2,0	—	—
1,97	5,0	1,97	0,5	—	—	—	—
—	—	1,93	1,0	—	—	—	—
1,89	0,5	—	—	—	—	—	—

щегося в результате превращений клиноэнстатита проводилась по соотношению площадей дифракционных максимумов  $d=1,96 \text{ \AA}$  и  $d=2,10 \text{ \AA}$ . Максимумы эти средней интенсивности, но они имеют то преимущество перед более интенсивными отражениями, что не взаимодействуют между собой, когда проба представляет собой смесь модификаций  $\text{MgSiO}_3$ . По данным рентгеновского анализа смесей с известными соотношениями модификаций была получена зависимость количеств протоэнстатита в пробе от соотношения площадей  $Sd=1,96$  и  $Sd=2,10$  (рис. 1), которая использовалась в наших исследованиях в качестве эталона.

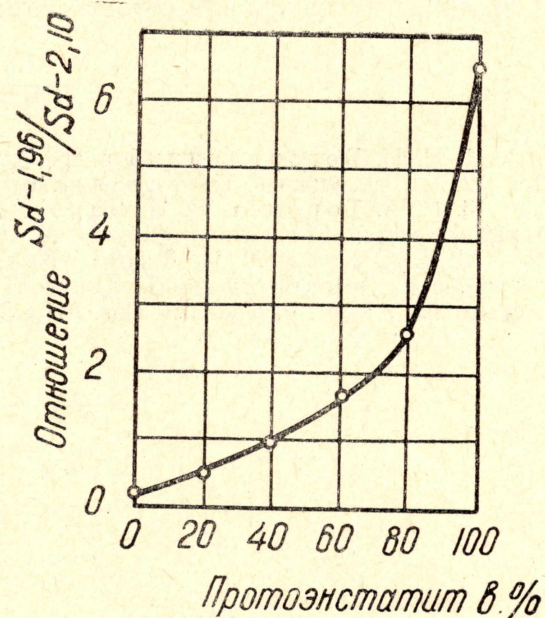


Рис. 1. Зависимость величин отношения площадей рентгеновской дифракции для  $d=1,96 \text{ \AA}$  и  $d=2,10 \text{ \AA}$  от количественных соотношений протоэнстатита и клиноэнстатита в пробе



Некоторую качественную оценку в соотношении модификаций метасиликата магния дает интервал углов  $2\theta$  на рентгенограмме между главными отражениями  $d=3,17 \text{ \AA}$ ;  $d=2,90 \div 2,86 \text{ \AA}$ . Так, для 100%-ного протоэнстатита этот интервал  $\Delta 2\theta = 2^\circ 38' \pm 2'$ , а для клиноэнстатита  $\Delta 2\theta = 3^\circ 00'$ . В пробах со смесью этих модификаций максимумы  $d=2,90 \text{ \AA}$  и  $d=2,86 \text{ \AA}$  взаимодействуют между собой, и расстояние суммарного индекса от индекса  $d=3,17 \text{ \AA}$  в некоторой степени характеризует соотношение модификацией  $\text{MgSiO}_3$ . Все эти показатели были использованы в комплексе. Нестабильность протоэнстатита в черепке стеатитовой керамики обнаруживается при растирании черепка, а именно: часть протоэнстатита превращается в клиноэнстатит; увеличивается несовершенство (дефектность) структуры сохранившегося протоэнстатита, что предполагает возможность его превращений в дальнейшем. (Пробы растирались до прохождения через сито № 0060; размер частиц меньше 60 микрон).

Наши исследования показали, что стабильность протоэнстатита в черепке стеатитовой керамики находится в прямой зависимости от микроструктуры материала, являясь функцией размера кристаллов  $\text{MgSiO}_3$ . Было исследовано несколько проб с различными микроструктурами (табл. 2). В более грубозернистом материале (проба 1) растирание способствует превращению большего количества протоэнстатита, и несовершенство структуры сохранившегося выражения сильнее. Растирание стеатитового материала с тонкой структурой, где размер кристаллов  $\text{MgSiO}_3$  около одного микрона, не приводит к изменению фазового состава пробы и не влияет на состояния внутренней структуры протоэнстатита (проба 3). Полуширина рентгеновской интерференции характерных протоэнстатиту максимумов остается постоянной.

### Выводы

1. Сравнивая результаты рентгеновского анализа стеатитовой керамики с неразрушенного образца и растертой пробы, можно оценить материал в отношении стабильности его кристаллической фазы, что имеет большое значение при исследовании явления старения керамики.
2. Предлагаемый метод можно успешно использовать для контроля качества материала готовых стеатитовых изделий.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Богородицкий и др. Радиокерамика. Госэнергоиздат, М., 1963.
2. А. Палацкий. Техническая керамика. Госэнергоиздат. 1959.
3. Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. «Наука», М.-Л., 1965.
4. В. А. Брон, М. И. Дисперова, Л. П. Судакова. Влияние температуры нагрева на дефектность кристаллической решетки окиси магния и способность ее к спеканию. «Неорг. материалы». Изв. АН СССР, «Наука», 1965.



Данные обработки рентгенограмм стеатитовых материалов различной микроструктуры

Таблица 2

Микроструктура материала	Вид пробы	$S/h$ максимумов протоэнстатита ( $d$ Å)				$\Delta 2\theta^\circ$	Количество клиноэнстатита в пробе по $Sq - 1,96/Sd - 2,10$ (%)
		2,70	1,96	1,49	1,31	$d_1 - 3,17\text{Å}$ $d_2 - 2,90 \div 2,86\text{Å}$	
Средний размер кристаллов 8—10 мк	диск	0,53	0,6	0,67	0,65	$2^\circ 39'$	0,0
отдельные 25 мк	порошок — 60 мк	0,63	0,67	0,75	0,85	$2^\circ 47'$	25
Средний размер кристаллов 5—7 мк	диск	0,51	0,57	0,56	0,61	$2^\circ 39'$	0,0
отдельные 15—20 мк	порошок — 60 мк	0,63	0,65	0,68	0,74	$2^\circ 45'$	20
Размер кристаллов не более 1 микрона	диск	0,42	0,58	0,58	0,58	$2^\circ 39'$	0,0
	порошок — 60 мк	0,43	0,56	0,57	0,56	$2^\circ 39'$	0,0